BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

20 JAN 201



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 49 033.7

Anmeldetag:

22. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber:

Covion Organic Semiconductors GmbH,

65926 Frankfurt/DE

Bezeichnung:

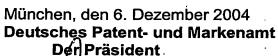
Neue Materialien für die Elektrolumineszenz

und deren Verwendung

IPC:

C 09 K 11/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



m Auftrag



Beschreibung

10

20

25

30

35

Neue Materialien für die Elektrolumineszenz und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Materialien und Materialmischungen für die Verwendung in organischen elektronischen Bauteilen, wie Elektrolumineszenzelementen, und deren Verwendung in darauf basierenden Displays.

Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Vor allem ist es hierbei erforderlich, Verbindungen für alle Emissionsfarben (rot, grün, blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Effizienz, operative Lebensdauer und Betriebsspannung, um die wichtigsten zu nennen) gerecht werden.

Eine Entwicklung, die sich seit einigen Jahren vor allem auf dem Gebiet der "Small molecule"-Displays abzeichnet, ist der Einsatz von Materialien, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können und die somit Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6). Diese Verbindungen werden im Folgenden als "Triplett-Emitter" bezeichnet.

Aus theoretischen Überlegungen ist unter Verwendung solcher Triplett-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung allerdings durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendbarkeit sind hier insbesondere effizienter Energieübertrag auf den Triplett-Emitter (und damit verbunden effiziente Lichtemission), eine hohe operative Lebensdauer und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Um dies zu erreichen, sind außer den Eigenschaften des Triplett-Emitters selbst auch die Eigenschaften des Matrixmaterials von herausragender Bedeutung. Während hierfür lange Zeit vor allem Materialien, basierend auf Carbazolverbindungen, in Betracht gezogen wurden und erste gute Ergebnisse zeigten, wurden vor kurzem mit neuen Matrixmaterialien, basierend auf Keto- und Iminverbindungen (vgl. DE 10317556.3) oder auf Phosphinoxiden, Sulfonen und Sulfoxiden (vgl. DE 10330761.3), hervorragende Ergebnisse erzielt sowohl in Bezug auf die Effizienz und Emissionsfarbe, wie auch auf die Lebensdauer der Devices.

In letzter Zeit gibt es zunehmend Bemühungen, sich die oben genannten Vorteile aufdampfbarer Triplett-Emitter auch für Polymeranwendungen zu Nutze zu machen. So werden so genannte Hybrid-Device-Strukturen erwogen, die die Vorteile der "Small-molecule"-OLEDs mit denen der Polymer-OLEDs (= PLEDs) verbinden und durch Mischen des Triplett-Emitters in das Polymer entstehen. Andererseits kann der Triplett-Emitter selber auch kovalent an das Polymer gebunden werden. Beide Methoden haben den Vorteil, dass die Verbindungen aus Lösung verarbeitet werden können und dass kein teurer und aufwändiger Aufdampfprozess wie für Devices auf Basis niedermolekularer Verbindungen erforderlich ist. Das Aufbringen aus Lösung (z. B. mit Hilfe hochauflösender Druckverfahren) wird langfristig deutliche Vorteile gegenüber dem heute gängigen Vakuum-Verdampfungsprozess aufweisen, v. a. hinsichtlich Skalierbarkeit, Strukturierbarkeit, Beschichtungseffizienz und Ökonomie. Auch hier ist ein geeignetes Matrix-Material notwendig, das einen effizienten Energietransfer auf den Triplett-Emitter ermöglicht und das in Verbindung mit diesem gute Lebensdauern bei niedrigen Betriebsspannungen aufweist.

In der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10304819.7 sind solche Blends und Co-Polymere von Triplett-Emittern mit bestimmten Carbazol-haltigen konjugierten Polymeren beschrieben, die in effizienter Emission und reduzierter Betriebsspannung resultieren. Eine weitere Verbesserung wurde durch die Einführung bestimmter überbrückter Carbazol-Einheiten erreicht, wie sie in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10328627.6 beschrieben sind.

Trotz der in den o. g. Publikationen und Anmeldeschriften zitierten Fortschritte gibt es also immer noch erhebliches Verbessungspotential für entsprechende Materialien auf dem Gebiet der aus Lösung verarbeitbaren Triplett-Emitter. U. a. auf folgenden Feldern ist weiterhin ein deutlicher Verbesserungsbedarf zu sehen:

- (1) Die Löslichkeit der Polymere und Blends mit den oben beschriebenen überbrückten Carbazol-Einheiten, die den nächst liegenden Stand der Technik darstellen, ist noch nicht immer zufriedenstellend. So ist es beispielsweise nicht möglich, einen hohen Anteil der dort beschriebenen überbrückten Carbazol-Einheiten einzupolymerisieren, da dies zu unlöslichen Polymeren führt. Für die Anwendung ist es jedoch notwendig, lösliche Polymere zur Verfügung zu haben.
- (2) Die oben beschriebenen überbrückten Carbazol-Einheiten zeigen zwar in der Anwendung schon recht gute Ergebnisse. Ein weiterer Nachteil dieser Einheiten, außer der eingeschränkten Löslichkeit, ist jedoch der teilweise sehr aufwändige chemische Zugang zu diesen Verbindungen. Hier wäre es wünschenswert, Verbindungen und Monomere zur Verfügung zu haben, deren Device-Eigenschaften vergleichbar oder besser sind, die aber leichter bzw. in weniger Schritten chemisch zugänglich sind.
- (3) Die Polymere und Mischungen gemäß Stand der Technik zeigen eine hohe Sauerstoffempfindlichkeit. So lassen sich diese nur unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff verarbeiten. Hier wären weniger empfindliche Substanzen deutlich von Vorteil.

Es ist also offensichtlich, dass hier weiterhin großer Verbesserungsbedarf besteht.

Überraschend wurde gefunden, dass - bisher unbekannte - Polymere und Mischungen, die bestimmte Struktureinheiten enthalten, in Kombination mit Triplett-Emittern deutliche Verbesserungen bei diesen Problemen im Vergleich zu Mischungen oder Polymeren gemäß Stand der Technik ergeben. Die Device-Eigenschaften bleiben dabei vergleichbar gut. Diese Polymere und Mischungen sind durch Standardreaktionen leichter chemisch zugänglich oder teilweise sogar kommerziell erhältlich und führen im Allgemeinen auch bei hohem Anteil immer noch zu gut löslichen Polymeren. Außerdem zeigen sie eine geringere Sauerstoffempfindlichkeit, was ihre Herstellung und Verarbeitung deutlich erleichtert. Sie sind daher Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

30

. 5

10

15

20

25

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen (Blends), enthaltend

- (A) mindestens ein Polymer,
- (B) mindestens eine Struktureinheit, ausgewählt aus den Formeln (1) bis (5),

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

- X steht für O, S, Se oder N-R⁴, mit der Maßgabe, dass X für Formel (4) und Formel (5) nicht S oder Se sein darf;
- Y steht für P, As, Sb oder Bi;
- Z steht für S, Se oder Te;
- R¹, R², R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, N(R⁴)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R⁵ substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch −R⁶C=CR⁶−, −C €C−, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁶, −O−, −S−, −NR⁶− oder −CONR⁶− ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die durch ein oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können, wobei mehrere Substituenten R¹, R² und/oder R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; dabei dürfen nicht alle Substituenten R¹ bis R³ an einer Struktureinheit H oder F sein;
- ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch −R⁶C=CR⁶−, −C ≡C−, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, −NR⁶−, −O−, − S−, −CO−O−, −O−CO−O− ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste R⁶ substituiert sein können oder OH oder N(R⁵)₂;
- R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R⁴ oder CN, B(R⁶)₂ oder Si(R⁶)₃.
- R⁶ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

und außerdem

(C) mindestens einen Triplett-Emitter.

Das oben und im Folgenden verwendete Symbol "=" steht für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise von Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen liegen vorzugsweise als amorphe Mischungen vor.

5

10

15

20

25.

30

35

In WO 03/046108 werden Polymere beschrieben, die 9-Oxo-9-phosphafluoren-Bausteine in Kombination mit Arylen-Bausteinen enthalten. In der nicht offen gelegten Anmeldung EP 03018832.0 werden Oligomere und Polymere beschrieben, die Triarylphosphinoxid enthalten. Alle diese Polymere werden jedoch als fluoreszierende Verbindungen und nicht in Kombination mit einem Triplett-Emitter, also als phosphoreszierende Verbindung, verwendet und weisen deshalb keinen Bezug zur vorliegenden Erfindung auf.

Unter einem Triplett-Emitter im Sinne der Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittiert, also in der Elektrolumineszenz Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigt, bevorzugt ein metallorganischer Triplett-Emitter. Diese Verbindung kann prinzipiell niedermolekular, oligomer, dendrimer oder polymer sein. Dies sind vor allem Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten. Besonders geeignet sind hierfür Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders geeignet sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Ohne an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, werden im Sinne dieser Anmeldung alle emittierenden Verbindungen, die diese Elemente der Gruppe 8 bis 10 enthalten, als Triplett-Emitter bezeichnet.

Bei den erfindungsgemäßen Mischungen, die alle mindestens ein Polymer enthalten, gibt es nun verschiedene Ausführungsformen, bei denen die Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) und/oder der Triplett-Emitter entweder eingemischt oder kovalent an das Polymer gebunden sind.

Eine Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND1, enthaltend
 (A) 5 – 99,5 Gew.% mindestens eines Polymers POLY1; POLY1 enthält 1 – 100 mol%, bevorzugt 5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 10 – 50 mol% einer oder

mehrerer Wiederholeinheiten MONO1, wobei MONO1 mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält,

und außerdem

(B) 0,5 – 95 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Wiederholeinheit MONO1, die Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) enthält, auch mehr als eine dieser Einheiten enthalten kann.

In der Ausführungsform BLEND1 ist der Triplett-Emitter (TRIP1) nicht-kovalent zu dem Polymer POLY1 gemischt. Die Wiederholeinheiten MONO1, enthaltend Strukturelemente gemäß Formel (1) bis (5), sind kovalent an das Polymer gebunden. Dabei kann die Bindung prinzipiell an jeder beliebigen Position stattfinden, d. h. diese Einheiten können über eine oder mehrere Positionen an R¹ bis R³ bzw. gegebenenfalls über R⁴, R⁵ oder R⁶ in Formel (1) bis (5) eingebaut werden. Je nach Verknüpfung sind diese Struktureinheiten dann in die Haupt- oder Seitenkette des Polymers eingebaut.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND2, enthaltend (A) 0,5 – 99 Gew.% mindestens eines Polymers POLY2; POLY2 enthält 0,5 – 100 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP2) kovalent gebunden, und außerdem

(B) 1 – 99,5 Gew.% mindestens einer Verbindung VERB1, die mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält und die in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden, bevorzugt mit einer Glastemperatur größer 70 °C.

Auch wenn das aus der Beschreibung für BLEND2 hervorgeht, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Verbindung VERB1, die Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) enthält, auch mehr als eine dieser Einheiten enthalten kann.

Der Triplett-Emitter TRIP2 kann dabei in die Haupt- und/oder in die Seitenkette des Polymers POLY2 eingebaut werden.

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Mischungen BLEND3, enthaltend

- (A) 0,5 98,5 Gew.% mindestens eines Polymers POLY3;
- (B) 1 99 Gew.% mindestens einer Verbindung VERB1, die mindestens eine Struktureinheit der Formel (1) bis (5) enthält und in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden, bevorzugt mit einer Glastemperatur größer 70 °C;

und außerdem

5

10

15

20

25

30

35

(C) 0,5 – 95 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Mischungen BLEND4, enthaltend (A) 0,5 – 98,5 Gew.% mindestens eines Polymers POLY3; und außerdem

(B) 1,5 – 99,5 Gew.% einer Verbindung TRIP3; TRIP3 enthält eine oder mehrere Struktureinheiten der Formel (1) bis (5) kovalent an einen oder mehrere Triplett-Emitter gebunden enthält, wobei mindestens eine Gruppe X frei, d. h. nicht an ein Metallatom koordiniert, vorliegen muss; dies schließt nicht aus, dass weitere Struktureinheiten der Formel (1) bis (5) vorhanden sein können, deren Atom X an ein Metallatom koordiniert ist (beispielsweise Acetylacetonat-Liganden).

Die Polymere (A) (POLY1 bis POLY3) können konjugiert, teilkonjugiert, gekreuzt-konjugiert oder nicht-konjugiert sein.

Derartige konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp²-hybridisierte (bzw. teilweise auch sp-hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, und deren Einheiten miteinander in Konjugation stehen. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich (ohne weiteres Zutun) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, S- oder P-Atome) und/oder metallorganische Komplexe, wie beispielsweise Einheiten gemäß TRIP2 (Konjugation über das Metallatom), befinden.
Teilkonjugierten Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die entweder in der Hauptkette längere konjugierte Abschnitte enthalten, die durch nicht-konjugierte

Abschnitte unterbrochen werden, oder die in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers längere konjugierte Abschnitte enthalten. Gekreuzt-konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, in denen zwei konjugierte Abschnitte nicht miteinander in Konjugation treten, jeder einzelne dieser Abschnitte aber mit einer dritten Einheit konjugiert ist. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn zwei konjugierte Abschnitte direkt über eine Ketogruppe, eine Sulfoxidgruppe, eine Sulfongruppe oder eine Phosphinoxidgruppe verknüpft sind, aber beispielsweise auch bei geminaler Verknüpfung zweier konjugierter Abschnitte über eine substituierte oder unsubstituierte Alkengruppe oder bei Verknüpfung zweier konjugierter Abschnitte über beispielsweise eine meta-Phenylengruppe. Hingegen würden Einheiten, wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer konjugiert. In diesem Fall ist für POLY1 die Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) in die Seitenkette gebunden. Wenn der Triplett-Emitter TRIP2 in POLY2 in die Hauptkette gebunden ist, erfolgt die Verknüpfung in der Weise, dass die Konjugation des Polymers entweder über den Liganden eines metallorganischen Triplett-Emitters oder über das Zentralatom eines metallorganischen Triplett-Emitters erhalten bleibt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer gekreuzt-konjugiert. Für Polymer POLY1 ist es dabei besonders bevorzugt, wenn die gekreuzt-konjugierten Abschnitte durch die Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) gebildet werden.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 können außer den Einheiten MONO1 (in POLY1) und dem Triplett-Emitter TRIP2 (in POLY2) verschiedene weitere Strukturelemente enthalten. Bei konjugierten, teilkonjugierten oder gekreuzt-konjugierten Polymeren können die weiteren Struktureinheiten beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

Struktureinheiten, die das Polymergrundgerüst bilden können:
Hier sind zunächst Poly-Phenylene und davon abgeleitete Strukturen bildende
Einheiten zu nennen. Dies sind beispielsweise (jeweils substituierte oder
unsubstituierte) ortho-, meta- oder para-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 9,10Anthracenylene, 2,7-Phenanthrenylene, 2,7-(9,10-Dihydro)phenanthrenylene
(DE 10337346.2), 1,6- bzw. 2,7- bzw. 4,9-Pyrenylene oder 2,7-

Tetrahydropyrenylene. Auch entsprechende heterocyclische Poly-Arylenbildende Strukturen, wie beispielsweise 2,5-Thiophenylen, 2,5-Pyrrolylen, 2,5-Furanylen, 2,5-Pyridylen, 2,5-Pyrimidinylen oder 5,8-Chinolinylen kommen in Frage. Des Weiteren sind komplexere Einheiten, wie beispielsweise Fluorene (EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026, WO 00/46321), Spiro-9,9'-bifluorene (EP-A-0 707 020, EP-A-0 894 107, DE 10143353), mehrfach überbrückte Einheiten (z. B. Teilsegmente sogenannter Leiter-Polymere gemäß WO 92/18552), aber auch "doppelte Fluoren"-Einheiten (Indenofluorene gemäß GB 0226010.7, EP 03014042.0) möglich. Auch entsprechende heterocyclische Strukturen, in denen beispielsweise einzelne Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome wie beispielsweise Schwefel oder Stickstoff ersetzt sind, kommen hier in Frage. Diese Anmeldeschriften werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung erachtet.

2. Struktureinheiten, die die Ladungsinjektions- bzw. Ladungstransporteigenschaften beeinflussen. Dies kann sich sowohl auf die Elektroneninjektions- oder -transporteigenschaften (wie beispielsweise Oxadiazol- oder Triazineinheiten) wie auch auf die Lochinjektions- oder -transporteigenschaften (wie beispielsweise Triarylamineinheiten) beziehen. Hier sei auf die umfangreiche Auflistung derartiger Struktureinheiten in WO 02/077060 verwiesen. Ebenso kommen für diesen Zweck die in den nicht offen gelegten Anmeldeschriften beschriebenen Naphthylarylamine (DE 10249723.0), Carbazole (DE 10304819.7), Carbazol-Dimere (DE 10328627.6) oder Triarylphosphine (EP 03018832.0) in Frage. Diese Anmeldeschriften werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet.

Eine weitere geeignete Verbindungsklasse für gekreuzt-konjugierte Polymere POLY1 sind aromatische Polyketone und aromatische Polysulfone, die jeweils zur besseren Löslichkeit noch substituiert sein können. Einen Überblick über diese Verbindungsklassen geben P. A. Staniland in "Comprehensive Polymer Science", Ed. G. Allen, Volume 5, Kapitel 29, 483-497 und F. Parodi, *ibid.*, Kapitel 33, 561-591.

Wenn es sich bei den Polymeren POLY1, POLY2 oder POLY3 um nicht-konjugierte Polymere handelt, kommen hierfür prinzipiell beliebige Verbindungsklassen in Frage, sofern die Polymere ausreichend löslich sind in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch, in dem auch die anderen Blendbestandteile löslich sind, so dass alle Komponenten aus Lösung gemeinsam verarbeitet werden

können. Beispiele für nicht-konjugierte Polymere, die hier verwendet werden können, sind beispielsweise Polystyrol, Polycarbonate, PMMA (Polymethylmethacrylat), Polyvinylbutyral, aber auch elektronisch aktive, nicht-konjugierte Polymere, wie beispielsweise PVK (Polyvinylcarbazol) oder Derivate davon.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 sind entweder Homopolymere, d. h. sie enthalten dann nur eine einzelne Monomerstruktur, oder es sind Copolymere. Die Copolymere können statistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie konjugierte Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können, ist beispielsweise ausführlich beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337077.3. Ebenso können die Polymere sowohl linear als auch verzweigt oder dendrimer aufgebaut sein. Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie etc. eingestellt werden.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 werden durch Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren hergestellt. Insbesondere für die Synthese konjugierter oder gekreuzt-konjugierter Polymere haben sich hier einige Typen bewährt, die zu C-C-Verknüpfungen (SUZUKI-Kupplung, YAMAMOTO-Kupplung, STILLE-Kupplung) oder zu C-N-Verknüpfungen (HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung) führen. Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0.

Nach diesen Methoden kann auch die Synthese teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere durchgeführt werden, indem entsprechende Monomere verwendet werden, die nicht durchgängig konjugiert sind. Für teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere kommen aber auch andere Synthesemethoden in Frage, wie sie allgemein aus der Polymerchemie geläufig sind, wie beispielsweise Polykondensationen, die z. B. zu Ester- oder Amidverknüpfungen führen, oder Polymerisationen, die beispielsweise über die Reaktion von Alkenen ablaufen und zu Polyethylen-Derivaten im weitesten Sinne führen, die dann die Chromophore in den Seitenketten gebunden enthalten.

Für bevorzugte Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) gilt Folgendes:

X steht für O, S oder N-R⁴;

Y steht für P oder As;

Z steht für S oder Se;

R¹ bis R⁶ sind wie oben definiert.

Für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) bis (5) gilt Folgendes:

X steht für O oder N-R⁴;

Y steht für P;

5

15

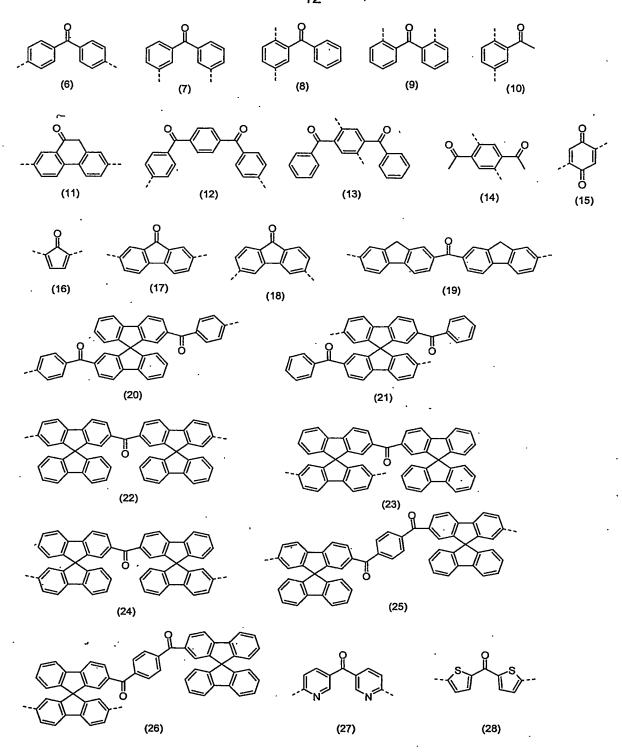
20

25

Z steht für S;

10 R¹ bis R⁶ sind wie oben definiert, wobei an jeder Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) mindestens einer der Substituenten R¹ bis R³ eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen darstellt, die mit einem oder mehreren Substituenten R⁴ substituiert oder unsubstituiert sein kann.

Beispiele für besonders bevorzugte Wiederholeinheiten MONO1 bzw. Verbindungen VERB1, die Struktureinheiten gemäß den Formeln (1) bis (5) enthalten, sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den abgebildeten Formeln (6) bis (139), wobei die gestrichelten Einfachbindungen eine mögliche Verknüpfung im Polymer (MONO1) oder Verknüpfungen zur Molekülverlängerung (VERB1) bedeuten; Ph steht für eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe und Alkyl für eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette, die substituiert oder unsubstituiert sein kann und in der ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können. Diese Strukturelemente gemäß Formeln (6) bis (139) sind auch bevorzugt Bestandteil der Verbindungen TRIP3, die eine Kombination aus Triplett-Emitter und Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) darstellen. Potentielle Substituenten sind wegen der besseren Übersichtlichkeit in der Regel nicht abgebildet:



Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass die Struktureinheiten gemäß den Formeln (6) bis (139) auch unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche

Substituenten R⁴ vorhanden sein können, bzw. diese auch an unterschiedliche Positionen gebunden sein können.

Die Wiederholeinheiten MONO1 sind kovalenter Bestandteil von POLY1. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 5 – 99 mol% dieser Wiederholeinheiten (bezogen auf alle Wiederholeinheiten im Polymer) hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist für POLY1 also ein Anteil von 5 – 99 mol% Wiederholeinheiten MONO1. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 80 mol% Wiederholeinheiten MONO1, ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 50 mol% Wiederholeinheiten MONO1.

10

15

20.

25

30

35

Verbindungen VERB1 sind Mischungs-Bestandteil von BLEND2 und BLEND3. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 5 – 99 Gew.% dieser Verbindungen hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist für BLEND2 und BLEND3 also ein Anteil von 5 – 99 Gew.% Verbindungen VERB1. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 80 Gew.% VERB1, ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 50 Gew.% VERB1.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Mischung BLEND5, die durch Einmischen von Verbindungen VERB1 in BLEND1 entsteht, so dass hier Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) sowohl kovalent an das Polymer gebunden als auch eingemischt vorliegen. Hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß dieser Formeln gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an das Polymer gebunden sind oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formeln (1) bis (5). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 80 mol% Struktureinheiten gemäß Formeln (1) bis (5), ganz besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 50 mol% Struktureinheiten gemäß Formeln (1) bis (5).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Mischung BLEND6, die durch Einmischen von Verbindungen VERB1 in BLEND4 entsteht, so dass hier Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) sowohl kovalent an den Triplett-Emitter gebunden wie auch eingemischt vorliegen. Auch hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 5 – 99 mol% dieser Struktureinheiten gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an den Triplett-Emitter gebunden sind oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 5 – 99

mol% Struktureinheiten gemäß Formeln (1) bis (5). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 80 mol% Struktureinheiten gemäß Formeln (1) bis (5), ganz besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 50 mol% Struktureinheiten gemäß Formeln (1) bis (5).

Die in BLEND1 und BLEND3 eingemischten Triplett-Emitter TRIP1, bzw. die in POLY2 (= BLEND2) einpolymerisierten Triplett-Emitter TRIP2, bzw. die in BLEND4 eingemischten Triplett-Emitter TRIP3 können aus beliebigen organischen, metallorganischen bzw. anorganischen Substanzklassen ausgewählt werden, die bei Raumtemperatur aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können, also Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen: Dies sind zunächst vor allem Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten. Besonders geeignet sind hierfür Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Solche Verbindungen sind für alle Emissionsfarben (Blau, Grün, Rot) bekannt, die benötigt werden, um Full Colour Displays zu bauen.

Die Triplett-Emitter TRIP1 bzw. TRIP3 können niedermolekulare, oligomere, dendrimere oder polymere Verbindungen sein. Da diese als Mischungsbestandteil (BLEND1, BLEND3 bzw. BLEND4) verarbeitet wird, muss eine ausreichende Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Toluol, Xylol, Anisol, THF, Methylanisol, Methylnaphthalin oder Mischungen dieser Lösemittel) gegeben sein, damit die Verarbeitung aus Lösung möglich ist. Als niedermolekulare Struktureinheiten kommen hier z. B. verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488. EP 1239526 und der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10238903.9 beschrieben sind. Insbesondere die in WO 02/068435 beschriebenen halogenierten Komplexe eignen sich auch als Ausgangsverbindung für TRIP3, da die Halogenfunktionalität eine leichte Derivatisierung der Komplexe mit Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) erlaubt. Als Dendrimer-Strukturen kommen für TRIP1 bzw. TRIP3 Komplexe in Frage, wie beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 99/21935, WO 01/059030 und WO 02/066552 beschrieben sind. Die entsprechenden Beschreibungen werden via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

Der Triplett-Emitter TRIP2 wird kovalent in die Polymerkette von POLY2 (BLEND2) eingebaut. Um den Einbau von TRIP2 in POLY2 zu ermöglichen, müssen an TRIP2 funktionelle polymerisierbare Gruppen vorhanden sein. Beispiele für entsprechende bromierte Komplexe, die als Monomere in Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden können, werden beschrieben in WO 02/068435. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

5

10

15

20

25

30

35

Die erfindungsgemäße Mischung BLEND1 wird nun erhalten, indem dem Polymer POLY1 ein Triplett-Emitter TRIP1 zugemischt werden.

Die erfindungsgemäße Mischung BLEND2 wird erhalten, indem dem Polymer POLY2 Verbindung VERB1, enthaltend Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5), zugemischt wird.

Die erfindungsgemäße Mischung BLEND3 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Verbindung VERB1, enthaltend Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5), sowie ein Triplett-Emitter TRIP1 zugemischt werden.

Die erfindungsgemäße Mischung BLEND4 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Einheiten TRIP3 zugemischt werden.

Es kann außerdem bevorzugt sein, in BLEND1 bis BLEND4 noch beliebige weitere konjugierte, gekreuzt-konjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder beliebige weitere niedermolekulare Verbindungen einzumischen. Die Zugabe weiterer Komponenten kann sich für manche Anwendungen als sinnvoll erweisen: So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- bzw. Elektroneninjektion, der Loch- bzw. Elektronentransport oder das Ladungsgleichgewicht im entsprechenden Blend reguliert werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern. Jedoch auch die Zugabe elektronisch inerter Verbindungen kann hilfreich sein, um beispielsweise die Viskosität einer Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Die so erhaltenen Blends sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Polymere POLY4, enthaltend
(A) 1 – 99,5 mol%, bevorzugt 5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 10 – 50 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten MONO1 mit mindestens einer Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5),

- wobei die Symbole X, Y, Z und $R^1 R^6$ dieselbe Bedeutung besitzen, wie oben beschrieben, und
- (B) 0,5 95 mol%, bevorzugt 1 50 mol%, besonders bevorzugt 2 25 mol%, eines oder mehrerer Triplett-Emitter TRIP2.

Dabei erfolgt der Einbau der Wiederholeinheiten MONO1, wie für das Polymer POLY1 beschrieben, in die Haupt- und/oder Seitenkette von POLY4. Ebenso erfolgt der Einbau des Triplett-Emitters TRIP2, wie für POLY2 beschrieben, in die Haupt- und/oder Seitenkette von POLY4.

Das Polymer POLY4 kann konjugiert, teilkonjugiert, gekreuzt-konjugiert oder nicht-konjugiert sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist POLY4 konjugiert oder gekreuzt-konjugiert. Wenn POLY4 gekreuzt-konjugiert ist, ist es bevorzugt, wenn die gekreuzt-konjugierten Abschnitte durch Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) bis (5) erzeugt werden.

POLY4 kann weitere Strukturelemente (z. B. Polymer-Grundgerüst-Bausteine, Ladungsinjektions- oder –transportbausteine) enthalten, wie für POLY1 bis POLY3 beschrieben. Ebenso kann es statistisch, alternierend oder blockartig aufgebaut, kann linear oder verzweigt sein. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform von POLY4 ist ein dendritischer Aufbau des Polymers. Die Synthese von POLY4 erfolgt wie für POLY1 bis POLY3 beschrieben. Besonders bevorzugte Wiederholeinheiten MONO1 sind auch hier Strukturen gemäß Formel (6) bis (139).

Des Weiteren kann bevorzugt sein, in POLY4 noch beliebige weitere konjugierte, teilkonjugierte, gekreuzt-konjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder beliebige weitere niedermolekulare Verbindungen einzumischen, so dass auch hier eine Mischung entsteht. Hier kann es bevorzugt sein, zusätzliche Verbindungen VERB1 einzumischen, so dass der Gesamtanteil an Strukturen gemäß Formel (1) bis (5) erhöht wird. Ebenso kann das zusätzliche Einmischen weiterer Triplett-Emitter TRIP1 bevorzugt sein. Aber auch die Zugabe anderer Komponenten kann sich für manche Anwendungen als sinnvoll erweisen. So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- bzw. Elektroneninjektion, der Loch- bzw. Elektronentransport oder das Ladungsgleichgewicht des so entstandenen Blends reguliert werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern. Jedoch

auch die Zugabe elektronisch inerter Verbindungen kann hilfreich sein, um beispielsweise die Viskosität einer Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Die so aus POLY4 erhaltenen Mischungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

5

Die Darstellung von BLEND1 bis BLEND6 erfolgt folgendermaßen: Die Einzelbestandteile des Blends werden in einem geeigneten Mischungsverhältnis zusammengegeben und in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylole, Methylanisol, Methylnaphthalin, Chlorbenzol, cyclische Ether (z. B. Dioxan, THF, Methyldioxan) oder auch Amide (z. B. NMP, DMF) oder Mischungen dieser Lösemittel. Alternativ können die Bestandteile des Blends auch einzeln gelöst werden. Die Lösung des Blends erhält man in diesem Fall durch Zusammenfügen der Einzellösungen im geeigneten Mischungsverhältnis. Dabei findet der Lösevorgang bevorzugt in einer inerten Atmosphäre statt. Der Blend wird üblicherweise nicht als Feststoff (durch nochmaliges Ausfällen) isoliert, sondern direkt aus Lösung weiter verarbeitet; jedoch sind auch Blends, die noch einmal ausgefällt wurden, Gegenstand der Erfindung. Ein geeignetes Verhältnis der einzelnen Komponenten ist beispielsweise eine Mischung, die insgesamt 1 – 99,5 mol%, bevorzugt 5 – 99 mol%, besonders bevorzugt 10 – 80 mol%, insbesondere 10 – 50 mol% Einheiten gemäß Formel (1) bis (5) (MONO1in POLY1 bzw. VERB1) enthält und 0,5 – 95 mol%, bevorzugt 0,5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 25 mol% TRIP1, TRIP2 und TRIP3 enthält, wobei sich die Angaben auf die gesamt vorhandenen Einheiten (Blendbestandteile bzw. Wiederholeinheiten im Polymer) beziehen. Dies ist unabhängig davon, ob die Komponenten kovalent an ein Polymer gebunden sind oder eingemischt sind.

25

20

15

Die erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1 bis BLEND6 und Polymere POLY4 weisen gegenüber dem o. g. Stand der Technik u. a. folgende überraschenden Vorteile auf:

30

35

Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist im Allgemeinen besser als die Löslichkeit der Polymere und Mischungen gemäß Stand der Technik. Die bessere Löslichkeit bietet einen Vorteil beispielsweise gegenüber überbrückten Carbazol-Einheiten, die als nächst liegender Stand der Technik angeführt werden, da dort häufig der maximale Carbazolanteil durch die schlechte Löslichkeit festgelegt wird, jedoch in manchen Fällen ein höherer Carbazolanteil für die weitere Verbesserung der Device-Eigenschaften wünschenswert wäre.

- Die chemische Zugänglichkeit der Einheiten gemäß Formel (1) bis (5), sowohl als Blendbestandteil wie auch als Monomer, ist unproblematisch. Teilweise sind diese Blendbestandteile und Monomere auch kommerziell erhältlich. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber beispielsweise den überbrückten Carbazol-Einheiten (DE 10328627.6), deren Synthese und Aufreinigung in vielen Fällen deutlich aufwändiger ist.
- Die erfindungsgemäßen Mischungen und Polymere zeigen eine höhere Sauerstoffstabilität als Mischungen und Polymere gemäß Stand der Technik. Dadurch vereinfacht sich die Herstellung dieser Verbindungen und Mischung auch auch deren Verarbeitung, was einen erheblichen praktischen Vorteil darstellt.
- Die Effizienz der Lichtemission des Triplett-Emitters ist in erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1 bis BLEND6 bzw. Polymeren POLY4 vergleichbar zu Polymeren und Mischungen gemäß Stand der Technik. Dies stellt zwar keinen unmittelbaren Vorteil dieser Verbindungen dar, jedoch ist es essentiell, dass diese Eigenschaft bei der Verbesserung der anderen Eigenschaften erhalten bleibt.

Die Mischungen BLEND1 bis BLEND6 bzw. die Polymere POLY4 können in PLEDs verwendet werden. Für den Bau von PLEDs wird in der Regel ein allgemeines Verfahren verwendet, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Ein solches Verfahren wurde beispielsweise in DE 10249723.0 ausführlich beschrieben.

Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1 bis BLEND6 bzw. die erfindungsgemäßen Polymere POLY4 ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten PLEDs oder Displays. Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne dieser Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abstrahlen (lichtemittierende Schicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung BLEND1 bis BLEND6 bzw. eines erfindungsgemäßen Polymers POLY4 in einer PLED als Elektrolumineszenzmaterial.

Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder

mehrere erfindungsgemäße Mischungen BLEND1 bis BLEND6 bzw. erfindungsgemäße Polymere POLY4 enthält.

PLEDs finden z. B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrolliampen, alphanumerische Displays, mehr- oder vollfarbige Displays, Hinweisschilder und in optoelektronischen Kopplern.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Mischungen BLEND1 bis BLEND6 bzw. erfindungsgemäßer Polymere POLY4 in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere oder Blends auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), nicht-lineare Optik oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Beispiele

5

10

15

20

25

Beispiel 1: Synthese der Co-Monomere für die Polymere

Die Synthese weiterer Co-Monomere, die für konjugierte Polymere verwendet wurden, ist bereits in WO 02/077060 und der darin zitierten Literatur, sowie in DE 10337346.2 ausführlich beschrieben worden. Die im Folgenden verwendeten Monomere M1 bis M5 seien hier der Übersichtlichkeit halber nochmals abgebildet:

Beispiel 2: 4,4'-Dibrombenzophenon (Monomer M6 gemäß Formel (1))

4,4'-Dibrombenzophenon wurde von Fluka in einer Reinheit von 98 % erhalten und durch weitere Umkristallisation aus Ethanol bis zu einer Reinheit von 99,7 % (gemäß HPLC) aufgereinigt.

Beispiel 3: Synthese von Bis(4-bromphenyl)-phenylphosphanoxid (Monomer M7 gemäß Formel (3))

a) Synthese von Bis(4-bromphenyl)-phenylphosphan

In einem trockenen 1000 mL Vierhalskolben mit Innenthermometer, Rührkern, Argon-Überlagerung und 2 Tropftrichtern wurden 33,9 g (144 mmol) Dibrombenzol in 300 mL trockenem THF gelöst und auf –70 °C gekühlt. Innerhalb 30 min. wurden 90 mL (144 mmol) *n*-Butyllithium (1,6M in Hexan) zugetropft und 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Dann wurden bei dieser Temperatur 12,9 g (9,75 ml, 72 mmol) Dichlorphenylphosphan in 60 mL trockenem THF zugetropft. Über Nacht ließ man auf Raumtemperatur kommen. Es wurden 20 mL Methanol zugegeben, und der Ansatz wurde zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung für die folgende Umsetzung eingesetzt.

b) Synthese von Bis(4-bromphenyl)-phenylphosphanoxid

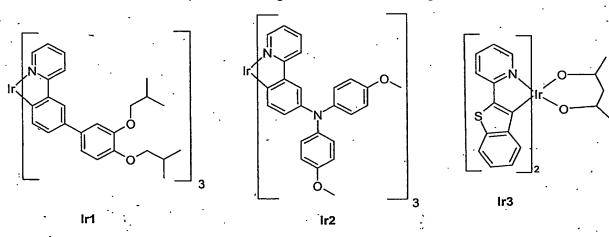
In einem 500 mL Vierhalskolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 10,05 g (24 mmol) Bis(4-bromphenyl)-phenylphophan in 200 mL Ethylacetat gelöst und auf 5 °C Innentemperatur abgekühlt. Dazu wurde innerhalb 30 min. eine Lösung von 2,25 mL (26,4 mmol) H₂O₂ (35 %ig) in 17,5 mL Wasser getropft und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 25 mL gesättigte Natriumsulfit-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit gesättigter Natriumsulfit-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgte zunächst durch Säulenchromatographie auf Silica mit einem Lösemittelgemisch von anfangs Hexan:Ethylacetat 2:1 zu Hexan:Ethylacetat 1:1. Weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Heptan/Toluol. Es wurden 6,5 g Produkt in einer Reinheit von 99,7 % (gemäß HPLC) erhalten. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): [ppm] 7,46 – 7,66 (m). ³¹P-NMR (CDCl₃): [ppm] 28,40.

Beispiel 4: Blendbestandteil V1 (VERB1 gemäß Formel (1))

Als Blendbestandteil **V1** wurde beispielhaft das folgende Keton verwendet, dessen Synthese bereits in DE 10317556.3 beschrieben ist:

Beispiel 5: Struktureinheiten TRIP1 zur Verwendung in Blends

Bei den hier beispielhaft verwendeten Verbindungen TRIP1 handelt es sich um Derivate von tris-(Phenylpyridyl)-Iridium(III). Die Synthese dieser Verbindungen ist bereits beschrieben in der Anmeldeschrift WO 02/081488 und in der nicht offen gelegten Patentanmeldung DE 10238903.9. Zur Übersicht sind die beispielhaft hier verwendeten Iridium-Komplexe im Folgenden nochmals abgebildet:



Beispiel 6: Synthese konjugierter Polymere POLY3

Die Synthese konjugierter Polymere POLY3, die keine Einheiten gemäß Formel (I) und keine Verbindungen TRIP2 enthalten, ist bereits beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/077060, DE 10143353.0, DE 10249723.0 und DE 10304819.7 beschrieben. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Beispiel 7: Synthese von Polymer P1

Die Synthese erfolgte gemäß dem in WO 03/048224 beschriebenen Verfahren. Es wurden eingesetzt: 1,6013 g (2 mmol) Monomer M1, 0,8118 g (1,2 mmol) Monomer M2, 0,3035 g (0,4 mmol) Monomer M5, 0,1744 g (0,1 mmol) Monomer M7 und 2,03

g (2,2 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat in 19 mL Dioxan, 6 mL Toluol und 12 mL H₂O. Als Katalysator wurden verwendet: 0,45 mg Pd(OAc)₂ und 3,65 mg P(o-tolyl)₃. Nach Aufarbeitung wurden 1,57 g Polymer erhalten, das ein Molekulargewicht M_n 58000 und M_w 185000 aufwies (GPC in THF mit Polystyrol-Standard).

Beispiel 8: Synthese von Polymer P2:

5

10

15

20

25

Die Synthese erfolgte gemäß dem in WO 03/048224 beschriebenen Verfahren. Es wurden eingesetzt: 1,2889 g (2 mmol) Monomer M3, 0,7951 g (1,2 mmol) Monomer M4, 0,3035 g (0,4 mmol) Monomer M5, 0,1360 g (0,1 mmol) Monomer M6 und 2,03 g (2,2 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat in 19 mL Dioxan, 6 mL Toluol und 12 mL H₂O. Als Katalysator wurden verwendet: 0,45 mg Pd(OAc)₂ und 3,65 mg P(o-tolyl)₃. Nach Aufarbeitung wurden 1,72 g Polymer erhalten, das ein Molekulargewicht M_n 87000 und M_w 219000 aufwies (GPC in THF mit Polystyrol-Standard).

Beispiel 10: Herstellung der Blends

Die Herstellung der Mischungen erfolgte durch Lösen der Blendbestandteile im gewünschten Verhältnis und in der gewünschten Konzentration in einem geeigneten Lösemittel. Als Lösemittel wurde hier Toluol verwendet. Dabei wurde der Lösevorgang in einer inerten Atmosphäre bei 60 °C durchgeführt. Die Lösung wurde ohne Isolierung der Mischung (nochmaliges Ausfällen der Feststoffanteile) direkt verarbeitet.

Beispiel 11: Herstellung der polymeren Leuchtdioden (PLEDs)

Wie PLEDs dargestellt werden können, ist bereits in DE 10249723.0 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben. Dabei hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Polymere und Blends homogenere Filme bilden als die Polymere und Blends gemäß Stand der Technik. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, dass dies durch die bessere Löslichkeit dieser Verbindungen begründet sein könnte.

Patentansprüche C03032

- 1. Mischungen (Blends), enthaltend
 - (A) mindestens ein Polymer,
 - (B) mindestens eine Struktureinheit der Formel (1) bis (5),

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

x steht für O, S, Se oder N-R⁴, mit der Maßgabe, dass X für Formel
 (4) und (5) nicht S oder Se sein darf;

Y steht für P, As, Sb oder Bi; Z steht für S, Se oder Te;

R¹, R², R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, N(R⁴)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R⁵ substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch −R⁶C=CR⁶−, −C =C−, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁶, −O−, −S−, −NR⁶− oder −CONR⁶− ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die durch ein oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können, wobei mehrere Substituenten R¹, R² und/oder R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; dabei dürfen nicht alle Substituenten R¹ bis R³ an einer Struktureinheit H oder F sein;

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch −R⁶C=CR⁶−, −C≡C−, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, −NR⁶−, −O−, − S−, −CO−O−, −O−CO−O− ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste R⁶ substituiert sein können oder OH oder N(R⁶)₂;

- R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R⁴ oder CN, B(R⁶)₂ oder Si(R⁶)₃;
- R⁶ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen:

und außerdem

5

10

15

20

35

- (C) mindestens einen Triplett-Emitter.
- Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens 0,5 Gew.% mindestens eines Polymeren, mindestens 1 Gew.% mindestens einer Struktureinheit gemäß den Formeln (1) bis (5) und mindestens 0,5 Gew.% mindestens eines Triplett-Emitters enthält.
 - 3. Mischungen (BLEND1) gemäß Anspruch 1 und/oder 2, enthaltend
 - (A) 5 99,5 Gew.% mindestens eines Polymers (POLY1), das 1 100 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten (MONO1), enthaltend mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5), enthält, und außerdem enthaltend
 - (B) 0,5 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).
 - 4. Mischungen (BLEND2) gemäß Anspruch 1 und/oder 2, enthaltend
 - (A) 0,5 99 Gew.% mindestens eines Polymers (POLY2), das 0,5 99,5 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP2) kovalent gebunden enthält,

und

- (B) 1 99,5 Gew.% mindestens einer Verbindung (VERB1), die mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält und in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden.
- 5. Mischungen (BLEND3) gemäß Anspruch 1 und/oder 2, enthaltend (A) 0,5 98,5 Gew.% eines beliebigen Polymers (POLY3), und außerdem enthaltend
 - (B) 1 99 Gew.% mindestens einer Verbindung (VERB1), die mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) enthält und in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden, und außerdem enthaltend

- (C) 0,5 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).
- Mischungen (BLEND4) gemäß Anspruch 1 und/oder 2, enthaltend
 (A) 0,5 98,5 Gew.% mindestens eines beliebigen Polymers (POLY3); und außerdem enthaltend
 - (B) 1,5 99,5 Gew.% einer Verbindung (TRIP3), die eine oder mehrere Struktureinheiten der Formel (1) bis (5) kovalent an einen oder mehrere Triplett-Emitter gebunden enthält, wobei die Bindung zwischen dem Triplett-Emitter und der Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5) an beliebigen Positionen der beiden Einheiten erfolgen kann mit der Einschränkung, dass in (TRIP3) mindestens eine Gruppe X frei und nicht an ein Metallatom koordiniert vorliegen muss.
- 7. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere (POLY1 bis POLY3) konjugiert oder gekreuzt-konjugiert sind.
- 8. Mischungen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kreuzkonjugation in gekreuzt-konjugierten Polymeren (POLY1) durch Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) bis (5) erzeugt wird.
- 9. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Strukturelemente konjugierter, teilkonjugierter oder gekreuzt-konjugierter Polymere (POLY1 bis POLY3) aus den Gruppen ortho-, meta- oder para-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 9,10-Anthracenylene, 2,7-Phenanthrenylene, 2,7-(9,10-Dihydro)phenanthrenylene, 1,6- bzw. 2,7-bzw. 4,9-Pyrenylene oder 2,7-Tetrahydropyrenylene, Oxadiazolylene, 2,5-Thiophenylene, 2,5-Pyrrolylene, 2,5-Furanylene, 2,5-Pyridylene, 2,5-Pyrimidinylene, 5,8-Chinolinylene, Fluorene, Spiro-9,9'-bifluorene, Indenofluorene oder Heteroindenofluorene ausgewählt sind.
- 10. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in konjugierten, teilkonjugierten oder gekreuztkonjugierten Polymeren (POLY1 bis POLY3) weitere Strukturelemente anwesend sind, die den Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion und/oder das Ladungsgleichgewicht verbessern.

11. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole der Formeln (1) bis (5) Folgendes gilt:

X steht für O oder N-R⁴;

Y steht für P;

Z steht für S;

R¹ – R⁶ sind gemäß Anspruch 1 definiert.

- 12. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederholeinheiten (MONO1), die Strukturelemente gemäß Formeln (1) bis (5) enthalten, aus den Formeln (6) bis (139) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.
- 13. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (VERB1), die Strukturelemente gemäß Formeln (1) bis (5) enthält, aus den Formeln (6) bis (139) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.
- 14. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (TRIP3) Strukturelemente enthält, die aus den Formeln (6) bis (139) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.
- 15. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter Schweratome, also Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten.
 - Mischungen gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter d- oder f-Übergangsmetalle enthalten.
 - 17. Mischungen gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter Metalle der Gruppe 8 bis 10, insbesondere Ru, Os, Rh, Ir, Pd und/oder Pt, enthalten.

30

5

10

15

20

- 18. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass den Mischungen noch beliebige weitere Moleküle zugemischt werden, die niedermolekular, oligomer, dendrimer oder polymer sein können.
- 19. Mischungen gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlich eingemischten Moleküle den Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion und/oder das Ladungsgleichgewicht verbessern.
- 20. Mischungen gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlich eingemischten Moleküle den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern.
- 21. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung zusätzlich Verbindungen, die Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) enthalten, zugemischt werden.
- 22. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil an Struktureinheiten gemäß Formel (1) bis (5) 10 50 mol% beträgt.
- 23. Polymere (POLY4), enthaltend
 - (A) 1 99,5 mol% Wiederholeinheiten (MONO1) mit mindestens einer Struktureinheit gemäß Formel (1) bis (5),

wobei die Symbole X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 definiert, und

- (B) 0,5 95 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP2).
- 24. Polymere gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer konjugiert oder gekreuzt-konjugiert ist.

25. Polymere gemäß Anspruch 23 und/oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Strukturelemente enthalten, die aus den Gruppen ortho-, meta- oder para-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 9,10-Anthracenylene, 2,7-Phenanthrenylene, 2,7-(9,10-Dihydro)phenanthrenylene, 1,6- bzw. 2,7- bzw. 4,9-Pyrenylene oder 2,7-Tetrahydropyrenylene, Oxadiazolylene, 2,5-Thiophenylene, 2,5-Pyrrolylene, 2,5-Furanylene, 2,5-Pyridylene, 2,5-Pyrimidinylene, 5,8-Chinolinylene, Fluorene, Spiro-9,9'-bifluorene, Indenofluorene oder Heteroindenofluorene ausgewählt sind.

5

10

15

20

30

35

- 26. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Strukturelemente anwesend sind, die den Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion und/oder das Ladungsgleichgewicht verbessern.
- 27. Mischungen aus mindestens einem Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polymer (POLY4) noch beliebige weitere Moleküle, die niedermolekular, oligomer, dendrimer oder polymer sein können, zugemischt werden.
- 28. Mischungen gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlich eingemischten Moleküle den Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion und/oder das Ladungsgleichgewicht verbessern.
- 29. Mischungen gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlich eingemischten Moleküle den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern.
 - 30. Verwendung einer Mischung oder eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 29 in organischen Leuchtdioden (PLED), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder in der nicht-linearen Optik.
- 31. Elektronisches Bauteil, insbesondere eine polymere Leuchtdiode, welches eine oder mehrere aktive Schichten umfasst, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Mischungen oder Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 29 enthält.

Zusammenfassung:

C03032

Neue Materialien für die Elektrolumineszenz

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen und Polymere, die Struktureinheiten der Formel (1) bis (5) enthalten und außerdem Struktureinheiten, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren. Die erfindungsgemäßen Materialien sind beser löslich und leichter chemisch zugänglich und sind daher für den Einsatz in organischen Leuchtdioden besser geeignet als Vergleichsmaterialien gemäß Stand der Technik.

Document made available under the **Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/EP04/011888

International filing date:

21 October 2004 (21.10.2004)

Document type:

Certified copy of priority document

Document details:

Country/Office: DE

Number:

103 49 033.7

Filing date: 22 October 2003 (22.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in Remark:

compliance with Rule 17.1(a) or (b)

